

不同 Ti 含量类石墨碳膜干摩擦磨损性能研究

丁兰^{1,2}, 贺志勇¹, 鲍明东², 徐雪波², 吴明英³, 张颖³

(1.太原理工大学, 太原 030024; 2.宁波工程学院, 宁波 315211;

3.宁波正元铜合金有限公司, 宁波 315200)

摘要: 目的 提高高速钢的干摩擦学性能, 探究不同 Ti 含量掺杂对类石墨碳膜摩擦性能的影响。方法 用非平衡磁控溅射离子镀技术制备了不同 Ti 含量的类石墨碳膜, 用光学显微镜、扫描电子显微镜、Raman 光谱、洛氏硬度计、纳米压痕仪等分析薄膜的微观结构和力学性能, 用高速线性往复磨损试验机检测薄膜的干摩擦学性能, 并用光学显微镜观察磨痕。结果 制备的碳膜表面颗粒尺寸较小, 断面致密, 且逐渐趋向柱状结构。随着 Ti 靶溅射电流的增大, 逐渐增加的 Ti 元素打断了 sp^3 键生长, 薄膜中生成更稳定的 sp^2 键, 且 sp^2 键含量先增大后减小, 在 0.8 A 达到最大, 溅射电流为 1.1 A 时, Ti 元素含量最大, sp^2 键和 sp^3 键都减少。碳膜与基体结合力随着 Ti 靶电流变大而先增大后减小, 在 0.8 A 结合最佳, 约为 HF3 级。硬度和弹性模量先减小后增加, 0.8 A 时达到最小。碳膜摩擦系数相比于原样都较低, 在 0.09~0.12 之间。磨损率先增大后减小, 维持在 $(5\sim15)\times10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 左右。结论 不同 Ti 含量的类石墨碳膜, 能明显降低高速钢与钢球对磨的粘着磨损倾向, 降低摩擦系数和磨损率。

关键词: 掺 Ti; 类石墨碳膜; 微观结构; 力学性能; 摩擦系数; 磨损率; 磨损机理

中图分类号: TQ127.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0131-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.020

Dry Friction and Wear Properties of Graphite-like Carbon Films of Different Ti Content

DING Lan^{1,2}, HE Zhi-yong¹, BAO Ming-dong², XU Xue-bo², WU Ming-ying³, ZHANG Ying³

(1.Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

3.Ningbo Zhengyuan Copper Alloy Co., Ltd, Ningbo 315200, China)

ABSTRACT: The work aims to improve dry tribological property of high speed steel and study influence of different Ti content on tribological property of graphite-like carbon films. Graphite-like carbon films of different Ti content were fabricated with unbalanced magnetron sputtering ion plating technology. Microstructures and mechanical properties of the films were characterized with optical microscope, scanning electron microscopy, Raman spectrometer, Rockwell hardness tester and nanoindenter. Dry tribological properties of the films were detected with high-speed linear reciprocating abrasion testing machine. Grinding cracks were observed with optical microscopy. The prepared carbon film surface particles were in small size, the cross section was compact and tended to be columnar structure. With the increase of Ti target sputtering current, the increasing Ti element interrupted growth of sp^3 bond, leading to the generation of more stable sp^2 bond. The sp^2 bond content first increased and then decreased, reaching the maximum at 0.8 A. At the current of 1.1 A, Ti content reached the maximum, both the sp^2 bond and sp^3

收稿日期: 2017-01-20; 修订日期: 2017-03-20

Received: 2017-01-20; Revised: 2017-03-20

作者简介: 丁兰 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: DING Lan (1991—), Female, Master, Research focus: Surface engineering.

通讯作者: 贺志勇 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面改性技术。

Corresponding author: HE Zhi-yong (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification technology.

bond decreased. Adherence between the carbon film and substrate first increased and then decreased as Ti target current increased, reaching the optimum value (of about grade HF3) at 0.8 A. Hardness and elastic modulus first decreased and then increased, reaching the minimum at 0.8 A. Friction coefficient of the carbon films was lower than that of M42, ranging from 0.09 to 0.12. Wear rate first increased and then decreased, maintaining at nearly $(5\sim 15)\times 10^{-16}\text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. Graphite-like carbon films of different Ti content can reduce adhesive wear caused by mutual abrasion between high speed steel and steel ball significantly, therefore decreasing the friction coefficient and wear rate.

KEY WORDS: Ti-doped; graphite-like carbon films; microstructure; mechanical properties; friction coefficient; wear rate; wear mechanism

机器零部件即使在使用润滑剂的过程中,也不可能形成完全液体润滑,仍然会出现混合摩擦或干摩擦的情况^[1]。而干摩擦无疑会加剧零件损坏,降低零件使用寿命。在当今资源高度紧张的情况下,提高材料抗磨减摩性能尤为重要。

类石墨碳膜(Graphite-like Carbon, GLC)因具有高硬度、低摩擦系数、低磨损率、高的承载能力和切削黑色金属时不发生“触媒效应”等良好的性能而备受关注,在刀具、减摩耐磨材料等方面得到广泛应用^[2]。

非平衡磁控溅射离子镀是制备类石墨碳膜的一种重要手段,且 Ti 过渡+Ti 掺杂的类石墨膜表现出更致密的结构、更好的结合力和更低的摩擦系数^[3]。本文通过 UDP-650/4 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀膜设备制备不同 Ti 含量的碳膜,研究其干摩擦学性能,并探究磨损机理,为 GLC 薄膜的实际应用提供一定的理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验材料为 P 型单晶 Si 片(30 mm×10 mm×0.625 mm)和高速钢(M42, $\phi 25\text{ mm}\times 3\text{ mm}$, 67~70HRC), M42 成分如表 1, 高速钢经 400[#]、800[#]、1200[#]和金相砂纸手工打磨后抛光,与 Si 片一起放入丙酮中超声清洗 30 min 后,用压缩气体吹干,装入真空腔内进行真空镀膜。

表 1 M42 高速钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of M42 high speed steel

wt%							
C	W	Mo	Cr	V	Co	Si	Mn
1.10	1.45	9.50	3.75	1.15	8.00	0.20~0.40	0.20~0.40

靶材采用纯度为 99.99%、规格为 385 mm×175 mm×10 mm 的金属 Ti 靶和石墨靶各两块。溅射气体为 Ar, 纯度 99.99%, 流量恒为 25sccm, 真空度维持在 0.1 Pa 左右。制备不同 Ti 含量碳膜的具体工艺参数如表 2 所示。其中, 镀 Transition layer 时, C 靶电流从 0.3 A 开始, 按照 0.01 A/min 的速率梯度升到 3 A。

表 2 Ti 靶不同电流下类石墨膜沉积工艺参数
Tab.2 Parameters for the deposition of GLC films at different Ti target current

Process	Time/ min	current/A		Substrate bias/V
		Ti target	C target	
Substrate clean	30	0.5	0	-500
Target clean	5	2	0	-120
Under-layer	15	3	0.3	-60
Transition layer	45	0.2、0.5、 0.8、1.1	0.3→3	-60
a-C films	150	0.2、0.5、 0.8、1.1	3	-60

1.2 实验方法

采用 HR-150DT 洛氏硬度计测量结合力, 测试条件: 120°金刚石压头, 载荷 150 kg, 保压时间 10 s。结合力等级判定标准参考文献[4]。采用纳米压痕仪测不同 Ti 含量碳膜的表面硬度和弹性模量, 每组测量 5 次, 求平均值。采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜表征表面、截面形貌。采用 Invia Raman 光谱仪测试镀层显微结构, 激光波长为 532 nm。用 Bruker UMT-2 多功能磨损试验机进行往复磨损试验, 条件为: 室温, 干摩擦, 载荷 20 N, 时间 1 h, 行程 3 mm, 频率 3 Hz, 配对摩擦副为 $\phi 12.7\text{ mm}$ 的钢球(轴承钢, 60HRC)。采用光学显微镜观察磨痕表面, Micro XAM-100 白光干涉仪测量薄膜磨损轮廓, 得到磨痕深度 h 和宽度 b , 通过 $W_v=lh(3h^2+4b^2)/(6b)^{[5]}$ 得出磨损体积, 再通过 $k=W_v/(FS)$ 计算出磨损率, 公式中 F 表示磨损时的载荷, l 为往复直线磨损的行程, S 为磨损总距离。每组测量 3 次, 求平均值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为不同 Ti 靶电流下碳膜的表面和截面形貌, 从整体上看, 薄膜表面颗粒尺寸较小, 偶尔可见表面有凸起的大颗粒状物质, 为溅射过程中靶材或支架上偶然掉落的较大块杂质。在溅射电流为 0.5 A 时, 沉积获得的薄膜表面呈颗粒状与片状相结合, 而溅射电

流 0.2 A、0.8 A、1.1 A 时均为明显的“菜花”状^[6]形貌，且颗粒尺寸呈增大趋势。断面组织致密，未出现孔洞等明显的缺陷，且趋向柱状结构发展。这是因为 Ti 靶电流增大，镀层沉积速率增加，促进了柱状生长。测量薄膜厚度，并用 EDS 分析薄膜成分发现：随着 Ti 靶电流的增大，薄膜的厚度依次增加，分别为 1.20、1.43、1.93、2.02 μm；表面 Ti 元素质量分数依次增加，

分别为 33%、34.8%、44%、51.2%。

2.2 Raman 分析

GLC 膜的碳原子由 sp²、sp³ 杂化结构组成，位于 1560 cm⁻¹ 的 G 峰和 1360 cm⁻¹ 的 D 峰共同构成 Raman 光谱^[7]。图 2 为不同 Ti 靶电流下碳膜的拉曼谱，由图可见，各电流下的碳膜都具有较明显的特征

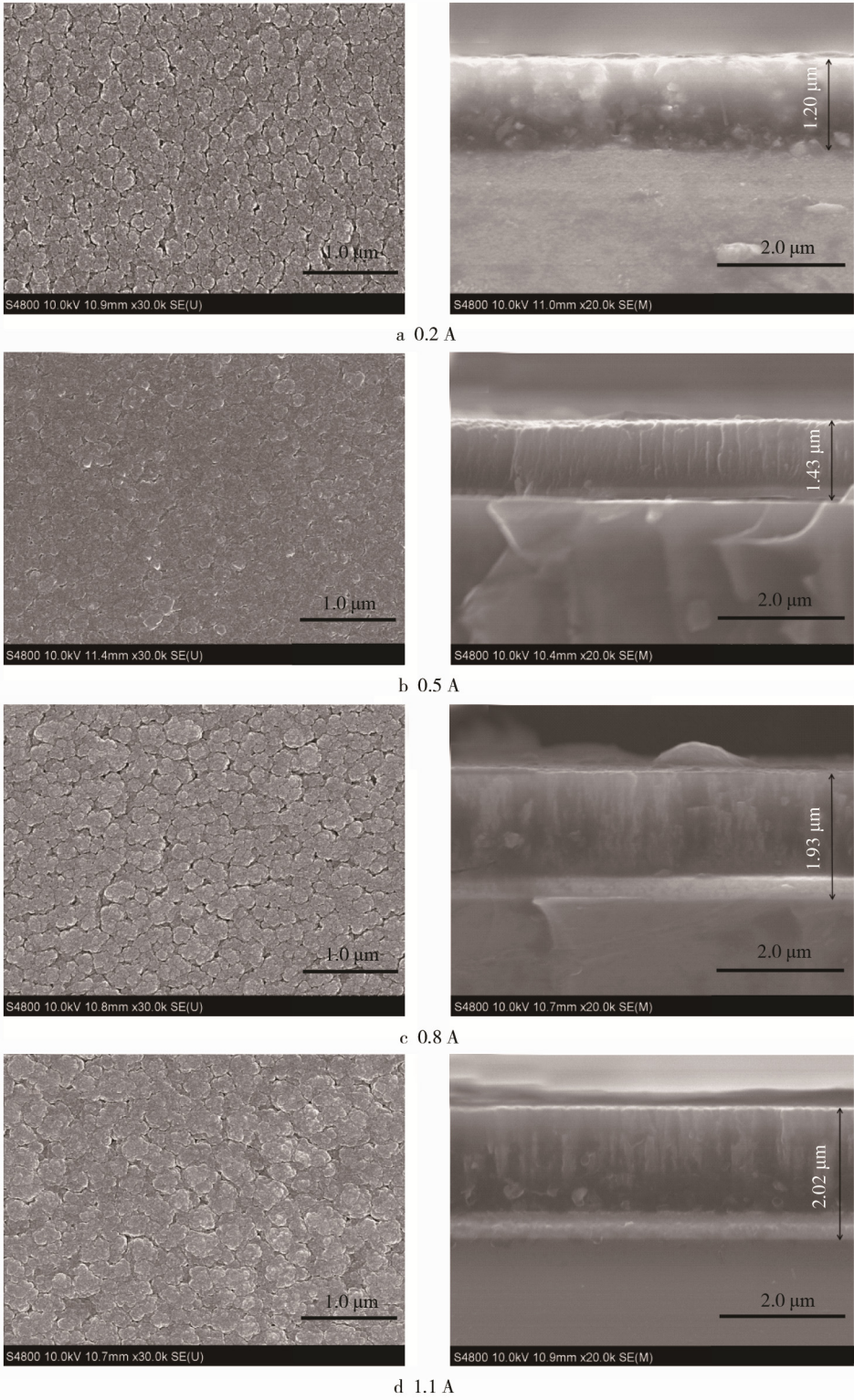


图 1 GLC 薄膜的表面和断面形貌
Fig.1 Surface and cross-sectional morphologies of GLC films

峰,说明沉积的碳膜为类石墨结构。

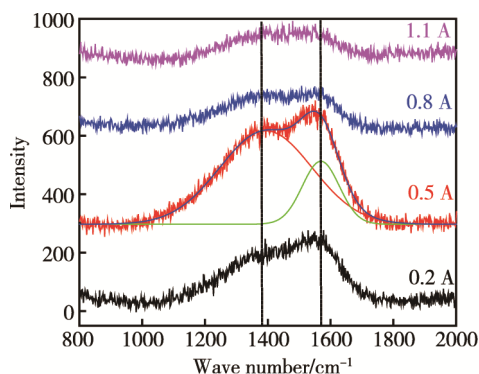


图2 GLC 薄膜的 Raman 光谱
Fig.2 Raman spectra of films

对 Raman 光谱 1100 ~ 1800 cm^{-1} 位置处的峰进行高斯拟合,得到的结果如图 3 所示。积分强度比 I_D/I_G 与 sp^2 团簇的数量和尺寸有关,反映键结构的比值变化^[8-10]。由图可见,随着 Ti 靶电流增大, I_D/I_G 呈现先增加后减小的趋势。这是因为在实验条件下, sp^2 键含量先增加后减小,在 0.8 A 达到最大值。此外, G 峰峰位的变化趋势也验证了这一点。而 G 峰半高宽 FWHM 则表现出相反的变化趋势,在 0.8 A 时,键长和键角的弯曲与扭变达到最小,无序度最小^[11]。适量 Ti 掺杂能打乱 sp^3 键的生长,生成更稳定的 sp^2 键,促进石墨化。但 Ti 含量增多, C 原子含量减少, sp^2 和 sp^3 键含量都降低。

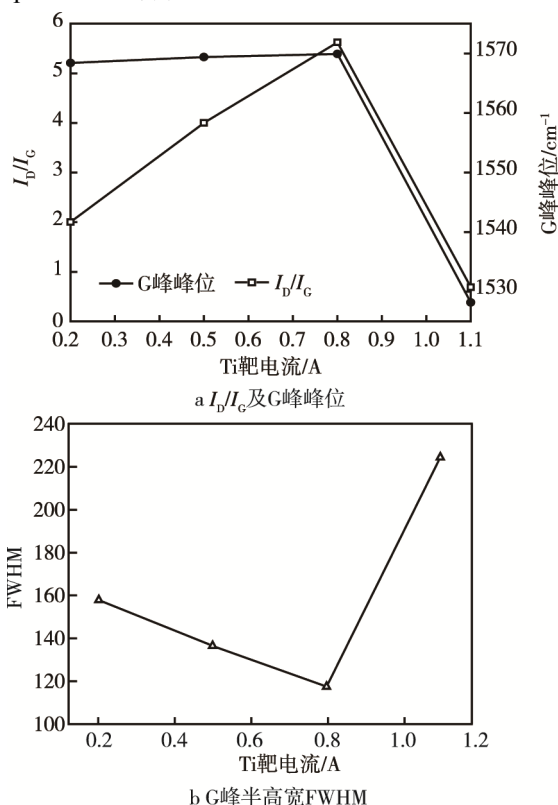


图3 GLC 薄膜的 Raman 光谱拟合结果
Fig.3 Fitting results of Raman spectra: a) I_D/I_G and G peak position, b) FWHM of G peak

2.3 结合力分析

图 4 为不同 Ti 靶电流下沉积薄膜的压坑形貌图。变形区,直径方向出现微小的裂纹,圆周方向出现不连续的小片状剥落,其结合强度等级为 HF4。电流继续增大到 0.8 A 时,塑性变形区有所减小,剥落有所缓解,但边缘偶尔有极少数剥落,等级为 HF3。当继续增大电流至 1.1 A 时,压坑周围出现大面积连续剥落,等级降低为 HF6。结合力先增强后减小是因为适当金属掺杂有助于减小薄膜内应力,从而改善膜基结合力,缓解剥落的产生^[12],但当 Ti 含量到达一定值时, Ti 原子会破坏原来的键结构^[6],造成晶格畸变,从而导致结合力下降^[13]。

2.4 硬度及弹性模量分析

图 5 为不同 Ti 靶电流下沉积薄膜的硬度和弹性模量。由图可知,随 Ti 靶电流增大,碳膜的硬度依次为 9.5、8.1、6.8、7.6 GPa,弹性模量为 111.2、96.6、90.4、106.8 GPa,都呈现先减小后增大的趋势,在 0.8 A 时硬度最小。结合 Raman 分析,薄膜在溅射电流增大时, sp^2 键含量先增加后减少, sp^3 键含量先减少后增加,硬度和弹性模量先减小后增大。

2.5 干摩擦学性能

图 6 是 M42 原样、碳膜与钢球对磨的时间-摩擦系数曲线。对于 M42 原样,摩擦系数保持在 0.74 ~ 0.78 之间。对于碳膜,测试前期,由于试样和磨球表面微凸起的作用,摩擦系数呈较大范围的波动,约 30 min 后到达稳定期,此阶段为转移膜形成期。转移膜形成后,摩擦系数便维持在较小范围内变化。当 Ti 靶电流依次增加时,碳膜稳定阶段摩擦系数分别为 0.12、0.12、0.09、0.11,相比于对照组,摩擦系数降低很大,这是因为类石墨碳膜有较高的硬度和良好的化学惰性,能阻止摩擦表面微粒发生接触和产生黏着效应^[14]。0.8 A 时摩擦系数最小,主要因为 sp^2 键含量此时达到最大,而 sp^2 结构中 π 键与对偶表面分子层的黏着要比 sp^3 结构中的 σ 键轻微得多^[3],摩擦过程中,更易形成低剪切强度转化层,降低摩擦接触面间的摩擦力,进而降低摩擦系数^[15-16]。其他 Ti 靶电流情况下,由于膜基结合不牢,磨损过程中剥落的膜形成较大块状颗粒,在对磨副间运动,破坏了转移膜的完整性,转移膜生成较少,摩擦系数升高。图 7 列出了 M42、碳膜与钢球对磨的磨损率,碳膜磨损率维持在 $(5 \sim 15) \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,且随着 Ti 电流增加,磨痕深度和宽度都出现先增大后减小的趋势,磨损率先增加后降低,与硬度值变化情况成负相关。此时,硬度较高的碳膜表现出优异的耐磨性能。而 M42 高速钢出现负值是因为磨球磨损的磨屑粘附在磨痕上,说明对磨副之间以粘着磨损为主,而碳膜的沉积能有效改善粘着磨损。

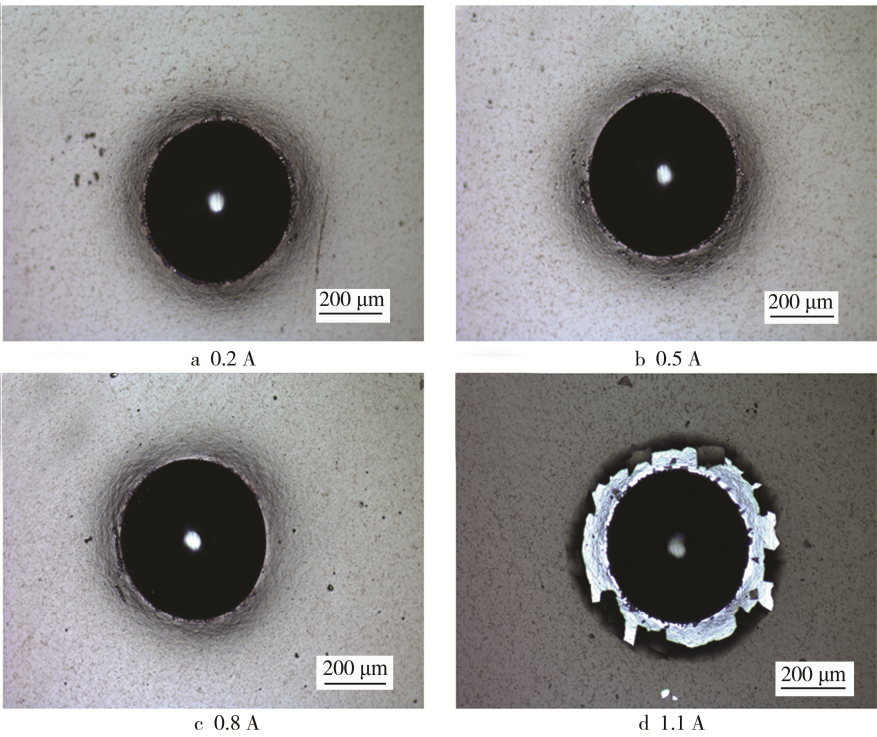


图 4 GLC 薄膜的洛氏压痕形貌
Fig.4 Rockwell indentations of GLC films

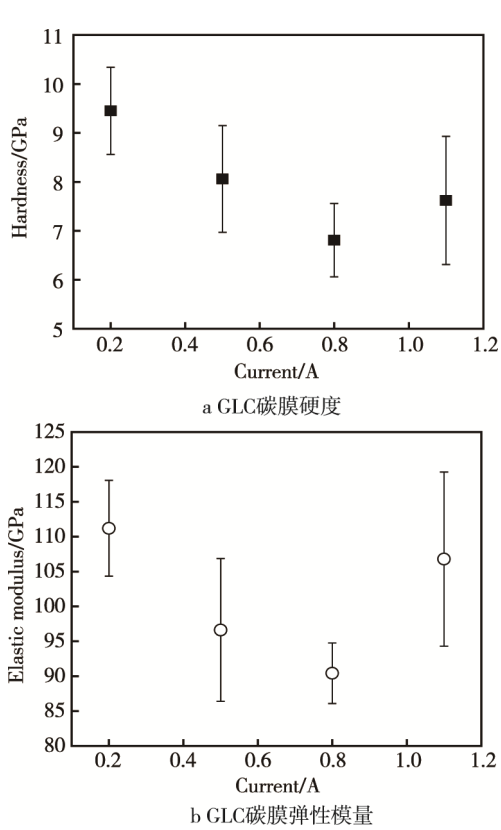


图 5 GLC 碳膜硬度和弹性模量
Fig. 5 Hardness and elastic modulus of GLC films

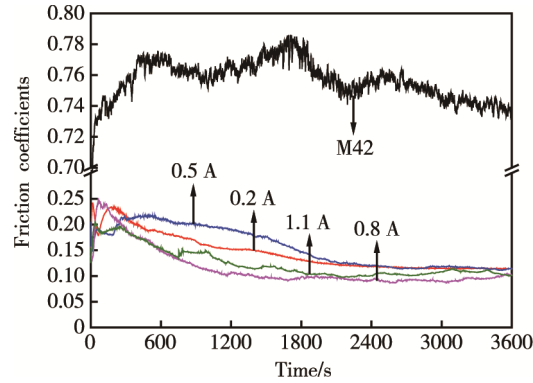


图 6 M42、碳膜与钢球对磨的时间-摩擦系数
Fig.6 Sliding time vs. friction coefficients

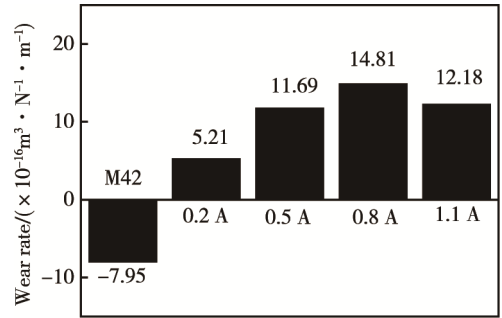


图 7 M42、碳膜与钢球对磨的磨损率
Fig.7 Wear rate of M42 and GLC films

图8和图9是磨痕的光学显微形貌和三维形貌。图8a显示M42与磨球对磨磨痕的形貌,由图可知试样微区凹凸不平,图9a显示磨痕区域明显高出试样表面,说明粘着效应明显。此外,可以清晰地看到表面呈黄褐、灰黑色的磨屑,这是摩擦过程中发生的氧化作用。用EDS能谱仪分析红色方框区域的元素和成分,结果见如表3。相对于M42成分(表1),新增加了S、Fe、O元素,前两者是磨球粘着于磨痕形成的物质转移,而O元素则是摩擦过程中氧化作用的结果。综合得知,M42与钢球的对磨机理是粘着磨

损为主,伴随氧化磨损。

不同Ti含量碳膜的磨痕均较清晰、明显,磨痕两侧和磨球周围都有转移膜,这样薄膜与磨球的直接接触变为具有润滑、承载作用的转移膜间的接触,减少了摩擦系数,降低了磨损率,有效保护了基体。将图8c方框区域进行EDS表征,为51.5% Ti和48.5% C。Ti靶电流为0.2、0.5 A时,磨痕三维形貌呈圆弧形,深度均匀,有轻微的沟壑;0.8、1.1 A时,磨痕弧形最低端,有明显的犁沟,为磨粒磨损留下的痕迹。

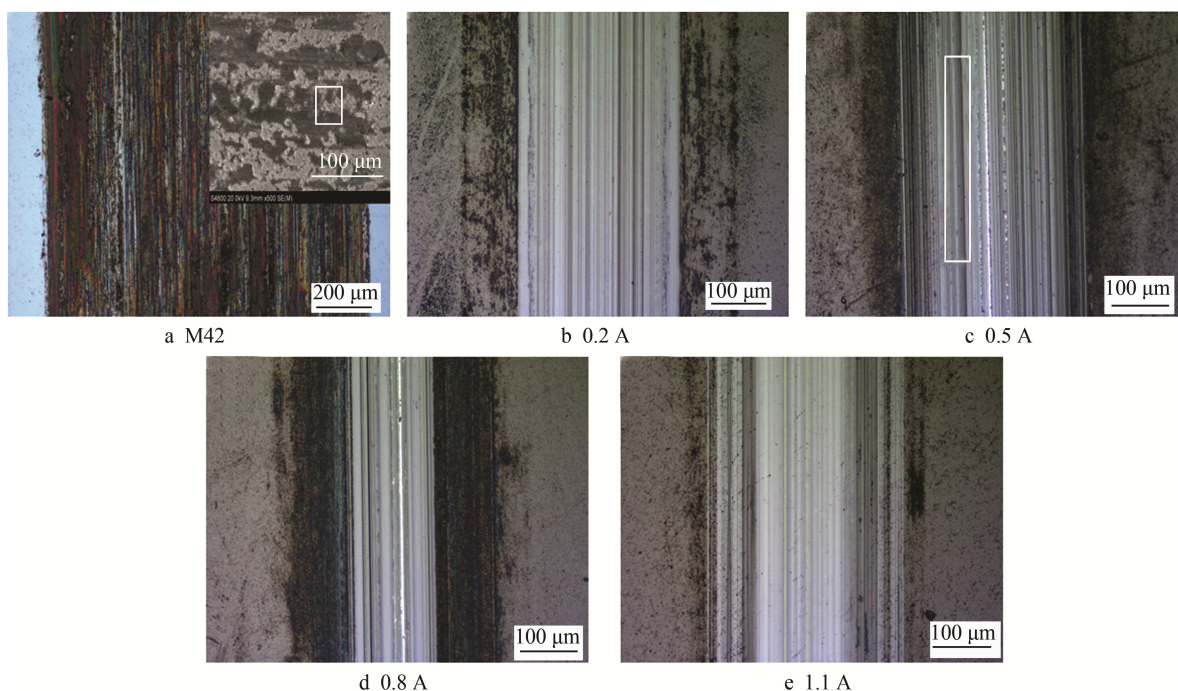


图8 磨痕光学形貌

Fig.8 Optical morphologies of grinding crack

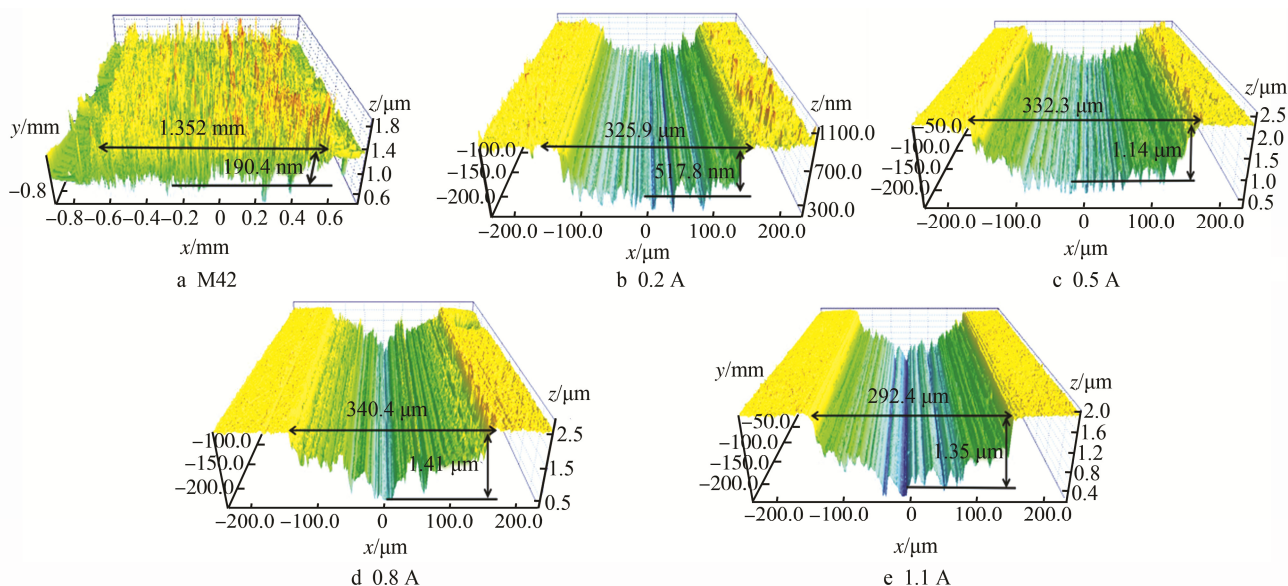


图9 磨痕三维形貌

Fig.9 Three-dimensional topography of grinding crack

表 3 M42 磨痕成分
Tab.3 Chemical composition of wear track of M42

wt%					
C	W	V	S	O	Fe
2.86	2.71	1.42	1.22	31.47	52.42

3 结论

- 1) 制备的不同 Ti 含量类石墨碳膜连续、致密、平整,当电流增加时,表面 Ti 质量分数增加,断面向柱状结构转变,且 sp^2 键含量先增加后减小,在 0.8 A 达到最大。
- 2) 碳膜与基体结合力随 Ti 靶电流增大而先增大后减小,在 0.8 A 时结合最佳,约为 HF3 级。碳膜硬度随 Ti 靶电流增大先减小后增大,在 0.8 A 达到小。
- 3) 随 Ti 含量增大,碳膜磨损率先增大后减少,并将 M42 原样的粘着、氧化磨损转变为碳膜的磨粒磨损。

参考文献:

[1] 陈庆瑞. 轴向柱塞泵柱塞副油膜特性测试系统研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
CHEN Qing-rui. Testing System Design for Investigating the Properties of Oil-film between Piston and Cylinder in Axial Piston Pump[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

[2] 梁戈, 郑彬娜, 蒋百灵, 等. 磁控溅射离子镀基体偏压对类石墨碳膜组织形貌及性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(4): 13—16.
LIANG Ge, ZHENG Bin-na, JIANG Bai-ling, et al. Effect of Bias Voltage on Morphology and Performance of Magnetron Sputter Ion Plating Graphite-like Carbon Coatings[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2007, 30(4): 13—16.

[3] 王永欣, 王立平, 薛群基. 金属掺杂高硬度类石墨薄膜结构及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(1): 72—77.
WANG Yong-xin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Microstructure and Tribological Performance of Highly Hard Graphite-like Carbon Films Doped with Different Metals[J]. Tribology, 2011, 31(1): 72—77.

[4] DU Hao, ZHAO Hai-bo, XIONG Ji, et al. Effect of Interlayers on the Structure and Properties of TiAlN Based Coating on WC-Co Cemented Carbide Substrate[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 37: 60—66.

[5] 刘琳. QBe1.9 合金表面 Ti/N 改性层制备及其摩擦学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
LIU Lin. Preparation and Tribological Property of Ti/N Modified Layer in the Surface of QBe1.9[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.

[6] WANG Yong-xin, WANG Li-ping, LI Jin-long, et al. Influence of Ti Target Current on Microstructure and Properties of Ti-doped Graphite-like Carbon Films[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1372—1380.

[7] WANG Qian-zhi, ZHOU Fei, DING Xiang-dong, et al.

Structure and Water-lubricated Tribological Properties of Cr/a-C Coatings with Different Cr Contents[J]. Tribology International, 2013, 67: 104—115.

[8] ZOU Y S, ZHOU K, WU Y F, et al. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films on Aluminum Alloy by Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2012, 86: 1141—1146.

[9] FU Zhi-qiang, SUN Jian, WANG Cheng-biao, et al. Tribological Performance of DLC Coatings Deposited by Ion Beam Deposition under Dry Friction and Oil Lubricated Conditions[J]. Vacuum, 2013, 94: 14—18.

[10] 王静, 刘昌贵, 汲大鹏, 等. 通过制备 Ti/TiC 和 Si/Si_xN_y 过渡层在铜基体上沉积类金刚石膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(5): 397—403.
WANG Jin, LIU Chang-gui, JI Da-peng, et al. Study of Diamond-like Carbon Films Deposited on Copper Substrate with Ti/TiC and Si/Si_xN_y Intermediate Layers[J]. Chinese Journal of Vacuum and Technology, 2006, 26(5): 397—403.

[11] 张学谦, 黄美东, 柯培玲, 等. 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备类石墨碳膜的影响研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(10): 969—974.
ZHANG Xue-qian, HUANG Mei-dong, KE Pei-ling ,et al. Impact of Bias on the Graphite-like Carbon Films Grown by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum and Technology, 2013, 33 (10): 969—974.

[12] 施文彦, 蒋百灵, 李洪涛. 过渡层结构对类石墨镀层结合强度的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 41—48.
SHI Wen-yan, JIANG Bai-ling, LI Hong-tao. Effects of Transaction Layer Structure on Bonding Strength of GLC Films[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 41—48.

[13] 赵文杰, 王永欣, 曾志翔, 等. 铝掺杂类石墨薄膜的构筑及其摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(10): 20—24.
ZHAO Wen-jie, WANG Yong-xin, ZENG Zhi-xiang, et al. Fabrication and Investigation of the Tribological Behavior of Al-GLC Films[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36 (10): 20—24.

[14] 王静, 刘昌贵, 李红玲, 等. 铜基类金刚石膜功能梯度材料作为散热材料的研究[J]. 物理学报, 2012, 61(5): 472—478.
WANG Jin, LIU Chang-gui, LI Hong-ling ,et al. Study on the Thermal Conductivity of Diamond-like Carbon Functionally Graded Material on Copper Substrate[J]. Chinese Journal of Physics, 2012, 61(5): 472—478.

[15] 郭巧琴, 李建平. 靶电流对磁控溅射减摩复合镀层组织与性能的影响[J]. 西安工业大学学报, 2016, 36(6): 481—484.
GUO Qiao-qin, LI Jian-ping. Influence of Target Current on the Microstructure and Properties of the Antifriction Composite Coatings Prepared by Magnetron Sputtering [J]. Journal of Xi'an Technological University, 2016, 36 (6): 481—484.

[16] 雍青松, 王海斗, 徐滨士, 等. 类金刚石膜摩擦机理及其摩擦学性能影响因素的研究现状[J]. 机械工程学报, 2016, 52(11): 95—107.
YONG Qing-song, WANG Hai-dou, XU Bin-shi ,et al. Research Status of the Tribological Property of Diamond-like Carbon Films[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(11): 95—107.